

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08F 4/52, 10/00, 297/06, 297/08		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/56778 (43) Date de publication internationale: 28 septembre 2000 (28.09.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00614 (22) Date de dépôt international: 14 mars 2000 (14.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/03669 24 mars 1999 (24.03.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4 & 8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DESURMONT, Guil- laume [FR/JP]; Elf Atochem Japan Kyoto Technical Center SCB, #3 Kyoto Research Park, 1 Awatacho, Chudoji, Shim- ogyo-Ku, Kyoto 600-8815 (JP). YASUDA, Hajime [JP/JP]; 531-401, Lida, Hachihunmatsucho, Higashihiroshima-shi, Hiroshima-ken (JP). MALINGE, Jean [FR/FR]; Maison Lasserre, F-64300 Loubieng (FR). (74) Mandataires: POCHART, François etc.: Cabinet Hirsch-Desrousseaux-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(54) Title: METHOD FOR COPOLYMERIZATION AND RESULTING COPOLYMERS			
(54) Titre: PROCEDE DE COPOLYMERISATION ET COPOLYMERES AINSI OBTENUS			
(57) Abstract The invention concerns a method for preparing block copolymers comprising steps which consist in: polymerising a first monomer using an organolanthanide catalyst wherein said catalyst in the form of a hydride complex of a trivalent metal from the group of rare earths; then in polymerising at least a second monomer. The invention also concerns block copolymers whereof the blocks are polyolefins.			
(57) Abrégé L'invention a pour objet un procédé de préparation de copolymères blocs comprenant les étapes de polymérisation d'un premier monomère à l'aide d'un catalyseur organolanthanide dans lequel ledit catalyseur est sous la forme d'un complexe hydrure d'un métal trivalent du groupe des terres rares, puis polymérisation d'au moins un second monomère. L'invention a encore pour objet des copolymères blocs dont les blocs sont des polyoléfines.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5

PROCEDE DE COPOLYMERISATION ET
COPOLYMERES AINSI OBTENUS

La présente invention a pour objet un nouveau procédé
10 de préparation de copolymères blocs, ainsi que certains de
ces copolymères blocs.

Les copolymères blocs sont généralement connus.
Cependant, il est aussi connu qu'il est difficile de
préparer des copolymères blocs dont l'un des blocs est une
15 polyoléfine (PO), surtout si on souhaite que l'alpha-
oléfine soit insérée de façon régulière pour conduire à un
copolymère stéréo- et/ou régiorégulier. Il est aussi connu
qu'il est (quasi)impossible de préparer des copolymères
blocs dont les deux blocs sont des polyoléfines, qu'elles
20 soient cristallines ou amorphes

Yamahiro et al, Macromol. Chem. Phys, 200, 134-141
(1999), décrit un procédé de stopped-flow polymerization,
afin d'obtenir des copolymère PP/EP blocs "vrais".
Cependant, les copolymères produits sont limités en terme
25 de masse moléculaire, puisqu'ils présentent un poids
moléculaire M_n inférieur ou égal à 16000 et un indice de
polydispersité compris entre 3.0 et 3.3. D'autres
caractéristiques de masse moléculaire sont exclues par ce
type de technique: notamment des masses moléculaires plus
30 élevées ne peuvent pas être atteintes, car elles sont
fonction du temps de polymérisation qui ne peut qu'être
court (de l'ordre de 0,1 à 0,2 s) et en tous cas inférieur
au temps de croissance d'une chaîne; notamment aussi des
indices de polydispersité plus faibles ne peuvent pas être
35 atteints, car la stopped-flow polymerization n'est pas une
vraie polymérisation avec des espèces vivantes mais
comprend beaucoup de réactions de transfert.

Ainsi, il n'existe pas à ce jour de copolymère vrai PP/EP, avec un bloc PP et un bloc EP liés ensemble, qui présente une masse moléculaire suffisante. Ce copolymère PP/EP est un copolymère PO cristalline/PO amorphe, qui
5 trouverait une application intéressante dans des mélanges de polymères PP/EP. Dans ces mélanges, le PP cristallin forme la phase continue, qui est modifiée par l'adjonction de copolymère EP (plus spécifiquement EPR, qui est élastomère) qui forme une phase dispersée sous forme de
10 nodules. Un copolymère vrai ajouté à ce mélange jouerait un rôle similaire à celui joué par un émulsifiant dans les émulsions, en améliorant la compatibilité des phases et finalement améliorerait le compromis choc/rigidité.

Ce même problème de difficulté de préparation de
15 copolymères blocs "vrais" apparaît avec des copolymères dont l'un des blocs est un bloc d'un monomère polaire, comme le MMA.

La demande de brevet EP-A-0634429 au nom de Mitsui décrit la préparation de copolymères blocs, un bloc étant
20 une polyoléfine et un bloc étant dérivé de monomère vinyl, vinylidène ou lactone. Le catalyseur utilisé est un complexe alkyl d'un métal du groupe des terres rares, avec des cycles cyclopentadiènes pontés (par un groupe diméthylsilylene). Ce document décrit en particulier le
25 catalyseur $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si}, 4\text{-tBuCp})_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2$, avec éventuellement un donneur type THF complexé au métal. Les copolymères obtenus ne sont cependant pas satisfaisants, car la partie polyoléfine représente une partie trop faible du copolymère final. De plus, si les valeurs de
30 polydispersité apparaissent comme acceptables, c'est uniquement parce que ces valeurs sont dérivés de la partie PMMA représentant la quasi-totalité du copolymère. De plus, les catalyseurs ne fournissent pas, en fait, de vrais copolymères. En effet, les réactions de transfert (à savoir
35 les réactions qui mettent fin au caractère vivant de la polymérisation) importantes conduisent à la formation non de copolymères vrais mais de mélange d'homopolymères et de

copolymères. De plus, les temps de réaction sont assez longs.

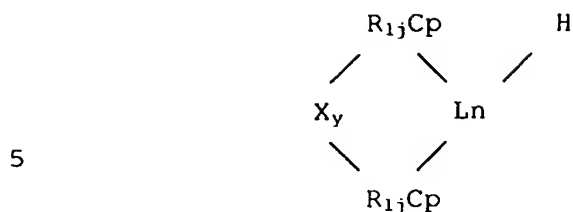
L'article de Yasuda et al., Tetrahedron, Vol.51, No.15, pp.4563-4570, 1995, décrit des dérivés hydrures de lanthanides, sous forme de complexe avec des cycles cyclopentadiènes pontés (par un groupe diméthylsilylene), ces cycles cyclopentadiènes portant des substituants présentant un encombrement stérique important ("bulky substituent"). Ce document décrit en particulier le catalyseur hydrure $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si}, 4\text{-Me}_2\text{tBuSiCp})_2\text{YH}$ (représenté sous sa forme dimère). Ces composés sont obtenus in situ par hydrogénolyse du dérivé alkyl de départ, puis ils sont utilisés pour la polymérisation d'alpha-oléfines. Bien que de tels composés soient décrits comme présentant une activité de polymérisation des alpha-oléfines, supérieure aux dérivés alkyl dont ils dérivent, les temps de polymérisation sont encore très longs, de l'ordre de la demi-journée ou de la journée.

Ces catalyseurs hydrures présentent aussi l'inconvénient classique des hydrures, à savoir les dérivés hydrures sont connus pour être instables et se décomposer rapidement à température élevée.

On recherche donc un procédé efficace de préparation de copolymères blocs, notamment d'une part de copolymères dont l'un des blocs comprend une partie polaire et d'autre part de copolymères dont les deux blocs sont des polyoléfines.

Ainsi, l'invention offre un procédé de préparation de copolymères blocs comprenant les étapes de polymérisation d'un premier monomère à l'aide d'un catalyseur organolanthanide dans lequel ledit catalyseur est sous la forme d'un complexe hydrure d'un métal trivalent du groupe des terres rares, puis polymérisation d'au moins un second monomère.

Selon un mode de réalisation, le complexe hydrure d'un métal trivalent du groupe des terres rares présente la formule I:



dans laquelle:

Cp est un radical cyclopentadiényle;

10 chaque R_1 , identique ou différent, est un substituant du groupe cyclopentadiényle et est un radical alkyl ou un radical hydrocarboné contenant du silicium, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement formant avec le cycle Cp auquel il est lié un cycle indényle ou fluorényle, chaque R_1 pouvant

15 éventuellement être substitué;

chaque j , identique ou différent, est un entier de 1 à 5 inclus;

20 X est un radical divalent alkylène ou un radical divalent hydrocarboné contenant du silicium, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, contenant éventuellement d'autres hétéroatomes tels que de l'oxygène;

y vaut 1 ou 2;

25 Ln est un métal trivalent du groupe des terres rares choisi parmi Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu.

Selon un mode de réalisation, dans la formule I, X est $Si(R)_2$ où R est un radical alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

30 Selon un mode de réalisation, dans la formule I, R_1 est un radical alkyl ou un radical hydrocarboné contenant du silicium, contenant de 1 à 6 atomes de carbone, non substitué, et j vaut 1, 2 ou 3.

35 Selon un mode de réalisation, dans la formule I, $R_{1j}Cp$ est le groupe 2-Me₃Si, 4-Me₂tBuSiCp, ou le groupe 2-Me₃Si, 4-tBuCp.

Selon un mode de réalisation, dans la formule I, Ln est Y ou Sm.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur est $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si}, 4\text{-Me}_2\text{tBuSiCp})_2\text{YH}$ ou $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si}, 4\text{-tBuCp})_2\text{SmH}$.

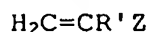
5 Selon un mode de réalisation, le catalyseur est racémique.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur est généré in situ en présence d'au moins une partie du premier monomère.

10 Selon un mode de réalisation, les blocs sont des homopolymères ou des copolymères statistiques.

Selon un mode de réalisation, le copolymère blocs comprend un bloc du premier monomère qui est une alpha-oléfine et un bloc du second monomère qui est un composé
15 vinyl, vinylidène ou lactone.

Selon ce mode de réalisation, le composé vinyl ou vinylidène est représenté par la formule



dans laquelle R' est l'hydrogène ou un radical alkyle
20 ayant de 1 à 12 atomes de carbone et Z est un radical électro-attracteur.

Selon ce mode de réalisation, le composé vinyl ou vinylidène est un ester d'un acide carboxylique insaturé.

Selon ce mode de réalisation, la polyoléfine est
25 cristalline.

Selon un mode de réalisation, le second monomère est polaire.

Selon un mode de réalisation, le procédé est pour la préparation d'un copolymère PO/PMMA ou PO/PL.

30 Selon ce mode de réalisation, le bloc PO est un bloc iPO.

Selon un mode de réalisation, le copolymère blocs comprend un bloc du premier monomère qui est une première alpha-oléfine et un bloc du second monomère qui est une
35 seconde alpha-oléfine.

Selon une variante de ce mode de réalisation, la première polyoléfine est cristalline et la seconde polyoléfine est cristalline.

Selon cette variante, le copolymère est un copolymère
5 PP/PE.

Selon une autre variante de ce mode de réalisation, la première polyoléfine est cristalline et la seconde polyoléfine est amorphe.

Selon cette variante, le copolymère est un copolymère
10 PP/EP.

Selon un mode de réalisation, le bloc PP est un bloc iPP.

L'invention fournit aussi un copolymère comprenant un premier bloc d'une polyoléfine cristalline et un second
15 bloc d'une polyoléfine amorphe, à l'exclusion de copolymère PP/EP présentant une masse moléculaire M_n inférieure ou égale à 16000 et un indice de polydispersité compris entre 3 et 3,3.

Selon un mode de réalisation, le copolymère est un
20 copolymère PP/EP, notamment dans lequel le bloc PP est un bloc iPP.

L'invention fournit aussi un copolymère comprenant un premier bloc d'une polyoléfine cristalline et un second bloc d'une polyoléfine cristalline.

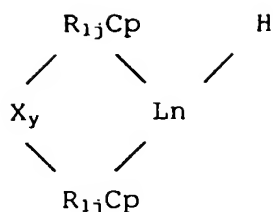
25 L'invention fournit aussi un copolymère comprenant un premier bloc d'une polyoléfine amorphe et un second bloc d'une polyoléfine amorphe.

Selon un mode de réalisation, les blocs sont des homopolymères ou des copolymères statistiques.

30 L'invention est maintenant décrite plus en détails dans la description qui suit.

Catalyseur.

Le catalyseur est un organolanthanide sous la forme d'un complexe hydrure d'un métal trivalent du groupe des
35 terres rares (ponté); avantageusement il présente la formule I:



dans laquelle:

Cp est un radical cyclopentadiényle, substitué de préférence en position 2 et 4;

chaque R_1 , identique ou différent, est un substituant du groupe cyclopentadiényle et est un radical alkyl ou un radical hydrocarboné contenant du silicium, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, notamment de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement formant avec le cycle Cp auquel il est lié un cycle indényle ou fluorényle, chaque R_1 pouvant éventuellement être substitué par exemple par jusqu'à 3 halogènes;

chaque j , identique ou différent, est un entier de 1 à 5 inclus, notamment j vaut 1, 2 ou 3;

en particulier $R_{1j}Cp$ est le groupe 2-Me₃Si,4-Me₂tBuSiCp, ou le groupe 2-Me₃Si,4-tBuCp;

X est un radical divalent alkylène ou un radical divalent hydrocarboné contenant du silicium, contenant de 1 à 20 atomes de carbone, contenant éventuellement d'autres hétéroatomes tels que de l'oxygène, notamment de formule Si(R)₂ où R est un radical alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone, en particulier SiMe₂;

y vaut 1 ou 2, de préférence 1;

Ln est un métal trivalent du groupe des terres rares choisi parmi Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu, en particulier Y et Sm.

Des exemples de catalyseurs sont Me₂Si(2-Me₃Si,4-Me₂tBuSiCp)₂YH et Me₂Si(2-Me₃Si,4-tBuCp)₂SmH.

En fait, le catalyseur peut présenter des ligands qui sont similaires à ceux rencontrés pour les catalyseurs dits "groupe IV" ou métallocène ou Kaminsky. Une géométrie contrainte peut aussi être envisagée, ainsi que d'autres

ligands que ceux décrits ci-dessus en relation avec le formule I.

Selon une variante, le catalyseur est sous une forme racémique. Cette forme permet l'obtention de polymères isotactiques.

Les catalyseurs sous forme hydrure selon l'invention sont préparés par exemple par hydrogénation à partir du précurseur alkyl, par exemple par application d'hydrogène moléculaire. Les précurseurs alkyl sont décrits par exemple dans le document EP-A-0634429 au nom de Mitsui. Cette opération peut être réalisée par mise en solution du produit alkyl de départ dans un solvant (hydrocarbure aliphatique ou aromatique) ou mise en suspension dans un hydrocarbure non solvatant (hydrocarbure aliphatique ou aromatique), puis contact avec de l'hydrogène moléculaire.

Procédé de polymérisation

La polymérisation est notamment très efficace avec le catalyseur formé in-situ en présence du monomère. La preuve de cette efficacité est l'exothermicité du mélange réactionnel dès l'introduction de l'hydrogène, mettant ainsi en évidence que la réaction de polymérisation est initiée immédiatement. Ainsi, chaque précurseur alkyl conduit à une espèce hydrure potentiellement polymérisante, et qui conduit effectivement à une polymérisation. Dans le cas de la préparation de copolymères, cette formation in-situ en présence du monomère n'est pas requise; elle est cependant préférée.

Le procédé peut être mis en œuvre avec ou sans solvant. Dans le cas sans solvant, c'est le monomère liquide lui-même qui joue ce rôle. Dans le cas avec solvant, le monomère (en solution ou en suspension) peut être sous forme gazeuse, liquide ou solide.

Le milieu de polymérisation peut donc être un milieu solvant, masse ou gazeux.

Le solvant, lorsqu'il est utilisé, peut être un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, tel que du toluène.

La température de réaction est comprise en général entre -78°C et 150°C , de préférence de 0 à 100°C .

La pression de réaction est comprise en général entre la pression normale et 200 bar, de préférence entre 1 et 20 bar.

La durée de la réaction est comprise en général entre quelques secondes et quelques heures.

Le monomère (ou mélange de monomères) peut être ajouté en une fois ou progressivement de façon contrôlée.

Les conditions ci-dessus s'appliquent aux étapes de polymérisation tant dans le cas d'homopolymères que de copolymères, voire de terpolymères (ou plus si nécessaire).

Dans le cas de préparation de copolymères, le second monomère est ajouté par exemple directement au mélange réactionnel de la première étape. Si un solvant a été utilisé au cours de cette étape, celui-ci peut être soit conservé, soit éliminé par les techniques usuelles en prenant soin de ne pas dégrader l'espèce vivante portant la chaîne polyoléfinique de la première étape, et éventuellement remplacé par un autre solvant.

Le présent procédé de polymérisation est efficace, en ce que:

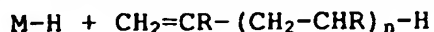
- il permet de générer des poly alpha-oléfines de masse contrôlée, en limitant les réactions de transfert
- l'espèce poly alpha-oléfine est vivante et peut polymériser dans une deuxième étape un autre monomère (oléfinique, vinylique, etc.), pour conduire au copolymère bloc correspondant.

Le schéma réactionnel est le suivant. (M-H signifiant le catalyseur organolanthanide sous forme hydrure).

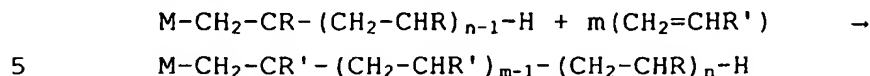
Réaction 1 (génération d'une polyoléfine (vivante))



On évite ainsi au maximum la réaction de transfert qui produit l'espèce polymère finale suivante:



Réaction 2 (ajout à la polyoléfine en croissance vivante du second monomère pour conduire au copolymère bloc, avec limitation de la réaction de transfert)



On contrôlera avantageusement la température du mélange réactionnel. Pour ce faire, on pourra alimenter le réacteur en continu avec le monomère; ceci permettra notamment de limiter l'exothermicité initiale.

10 Dans le cas où on souhaite obtenir des copolymères, on mettra en œuvre la première étape dans des conditions similaires à celles pour les homopolymères, puis le second monomère sera ajouté au mélange réactionnel contenant encore une espèce vivante.

15 Les (co)polymères ainsi obtenus sont séparés par des techniques classiques.

Polymères préparés dans l'invention.

Les polymères préparés selon l'invention peuvent être des homopolymères ou copolymères statistiques (les deux ou 20 plus monomères étant présents simultanément dans le mélange réactionnel) ou être des copolymères blocs, voire des terpolymères ou plus si nécessaire.

L'homopolymère ou un bloc du copolymère peut être isotactique, notamment lorsque le catalyseur est sous une 25 forme racémique (et que le monomère est prochiral).

Des exemples d'homopolymères sont les poly alpha-oléfines, l'oléfine comprenant par exemple de 3 à 20 atomes de carbone. Des exemples d'oléfine sont propylène, 1-butène, 1-hexène, 1-heptène, 1-octène, 1-décène, etc.

30 Des exemples de copolymères statistiques sont les copolymères des oléfines précédentes, ou des copolymères à base d'éthylène.

Des exemples de copolymères blocs sont des copolymères comprenant un bloc du premier monomère qui est une alpha-oléfine et un bloc du second monomère qui est un composé 35 vinyl, vinylidène ou lactone.

Des exemples de composés vinyl ou vinylidène sont représentés par la formule $H_2C=CR'Z$, dans laquelle R' est l'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone et Z est un radical électro-attracteur.

5 Des exemples de tels groupes sont les esters d'un acide carboxylique insaturé, notamment d'acide (méth)acrylique. On peut citer le méthyl acrylate, l'ethyl acrylate, le propyl acrylate, le n-butyl acrylate, le phenyl acrylate, le méthyl methacrylate, l'éthyle
10 methacrylate, le propyl methacrylate, le n-butyle methacrylate, le phenyle methacrylate.

Des exemples de lactone comprennent les ester cycliques possédant de 3 à 10 atomes de carbone, et de préférence sont la propyllactone, la valerolactone, la
15 caprolactone.

Le bloc polyoléfine (PO) peut être cristallin, tandis que le bloc du second monomère peut être polaire.

Des exemples spécifiques de tels copolymères sont le copolymère PO/PMMA, en particulier iPO/PMMA, ainsi que
20 copolymère PO/PL (polylactone), en particulier iPO/PL.

Des exemples de copolymères blocs sont des copolymères comprenant un bloc du premier monomère qui est une première alpha-oléfine et un bloc du second monomère qui est une seconde alpha-oléfine.

25 De tels exemples de copolymères comprennent notamment ceux dont la première polyoléfine est cristalline et la seconde polyoléfine est cristalline, en particulier un copolymère PP/PE.

De tels exemples de copolymères comprennent notamment
30 ceux dont la première polyoléfine est cristalline et la seconde polyoléfine est amorphe, en particulier un copolymère PP/EP.

Le bloc PP ci-dessus est par exemple un bloc iPP.

L'invention offre aussi des copolymères qui sont des
35 copolymères blocs "vrais", à la différence des copolymères de l'art antérieur qui fournit des copolymères qui sont des mélanges.

Le poids moléculaire des homo- ou co-polymères peut varier dans une large mesure, entre 500 et 10^8 , de préférence entre 5000 et 10^6 . Le ratio, dans un copolymère, entre les monomères A et B, peut aussi varier dans une très
5 large mesure, de 99/1 à 1/99.

L'invention fournit donc aussi des copolymères tels que décrits comme ci-dessus.

Notamment, l'invention fournit des copolymères bloc du type PP/EP (PO cristalline/PO amorphe), à l'exclusion de
10 ceux décrits dans la publication de Yamahiro et al, Macromol. Chem. Phys, 200, 134-141 (1999), à savoir notamment ceux dont le poids moléculaire M_n est inférieur ou égal à 16000 et l'indice de polydispersité est compris entre 3.0 et 3.3. L'invention fournit donc en particulier
15 des copolymères blocs du type PP/EP de poids moléculaire supérieur à 16000, en particulier supérieur à 20000, notamment supérieur à 50000, ainsi que des copolymères du type PP/EP dont l'indice de polydispersité est inférieur à 3, en particulier inférieur à 2,5, notamment inférieur à 2.

20 Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Préparation du complexe 1: $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me}_3\text{Si,4-tBu C}_5\text{H}_2)_2\text{Sm}(\text{THF})_2$

A une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me}_3\text{Si,4-tBu C}_5\text{H}_3)_2$ (3.01 g, 6.77 mmole) dans 60 ml de THF est ajouté 8.2ml d'une
25 solution 1.66 M dans l'hexane, soit 13.5 mmole, de nBuLi à 0°C. Après réaction du mélange agité 6 h à température ambiante, on ajoute 20 ml d'une solution 0.68 M dans le THF, 13,6 mmole, de tBuOK. Le mélange est mis au reflux
30 pendant 12 h et la solution est évaporée à sec. Le produit est lavé avec deux fois 30 ml d'hexane, conduisant au disel de potassium de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me}_3\text{Si,4-tBu C}_5\text{H}_3)_2$ sous la forme d'une poudre blanche (rendement= 70%). A 40 ml de THF, sont ajoutés en même temps à - 80°C, une suspension de 5,64 g
35 (10,8 mmole) du disel de potassium de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me}_3\text{Si,4-tBu C}_5\text{H}_3)_2$ dans 80 ml de THF et 10 mmole de SmI_2 dans 80 ml de THF. Ensuite le mélange réactionnel est porté au reflux

pendant 12 h puis la solution est évaporée à sec. On ajoute 50 ml de toluène au résidu et le solide obtenu est séparé par centrifugation. Après élimination du solvant sous vide, le résidu est extrait par deux fois 15 ml de THF. La

5 recristallisation d'un mélange THF/hexane conduit à 1 sous la forme d'un solide violet (rendement = 35%)

Préparation du complexe B : $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si}, 4\text{-Me}_2, \text{tBuSiC}_5\text{H}_2)_2\text{YCH}(\text{SiMe}_3)_2$

A une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si}, 4\text{-Me}_2, \text{tBuSiC}_5\text{H}_2)_2\text{YCl}_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (2 g, 2.3 mmole) dans 60 ml de toluène

10 est ajouté 4,5ml d'une solution 0.79 M dans Et₂O, soit 3.5 mmole, de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ à 0°C. Le mélange est agité pendant 13 heures de 0°C à température ambiante, ensuite le solvant est évaporé sous vide. On ajoute 80 ml d'hexane au

15 résidu et la suspension est agitée pendant 24 heures. Le solide insoluble est récupéré par centrifugation et est recristallisé de l'hexane pour conduire à B- rendement = 36%.

Préparation du complexe C : $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si}, 4\text{-tBuSiC}_5\text{H}_2)_2\text{SmCH}(\text{SiMe}_3)_2$

20

A une solution de $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si}, 4\text{-tBuSiC}_5\text{H}_2)_2\text{SmCl}_2\text{Li}(\text{THF})_2$ (2.3 mmole) dans 60 ml de toluène est

ajouté 4,5ml d'une solution 0.79 M dans Et₂O, soit 3.5 mmole, de $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ à 0°C. Le mélange est agité pendant

25 13 heures de 0°C à température ambiante, ensuite le solvant est évaporé sous vide. On ajoute 80 ml d'hexane au résidu et la suspension est agitée pendant 24 heures. Le solide insoluble est récupéré par centrifugation et est recristallisé de l'hexane pour conduire à C - rendement =

30 28%.

Exemple 1:

Dans un tube de Schlenk (préalablement séché à 100 °C pendant 2 h) connecté à une ligne d'argon, muni d'un septum pour introduire les réactifs, et d'une agitation magnétique

35 est introduit 20 ml de toluène distillé à l'aide d'une seringue. Le toluène est dégazé puis saturé en argon. Le catalyseur 1 (7.4 mg- 0.01 mmole) est introduit et

l'agitation est maintenue jusqu'à dissolution complète de celui-ci. On introduit alors 2 ml de 1-pentène par le septum à l'aide d'une seringue. La polymérisation est poursuivie pendant 12 heures à température ambiante sous agitation. Pour neutraliser le catalyseur en fin de réaction, on injecte 10 ml de méthanol. Le polymère précipité est alors isolé par centrifugation, lavé par 2 fois 10 ml de méthanol et séché pendant 3 heures sous vide. L'activité catalytique est de 161 g polymère/mol de catalyseur/h, Le polymère possède les caractéristiques suivantes : $M_n=10600$. L'enchaînement du monomère est isotactique ($mm > 95\%$)

Exemple 2:

On procède comme dans l'exemple 1 sauf que l'on substitue le 1-pentène par 2 ml de 1-hexène. L'activité catalytique est de 138 g polymère/mol de catalyseur/h, le polymère possède les caractéristiques suivantes : $M_n=24600$. L'enchaînement du monomère est isotactique ($mm > 95\%$)

Exemple 3:

Dans un tube de Schlenk (préalablement séché à 100 °C pendant 2 h) connecté à une ligne d'argon, muni d'un septum pour introduire les réactifs, et d'une agitation magnétique est introduit 20 ml de toluène distillé à l'aide d'une seringue. Le toluène est dégazé puis saturé en argon. Le catalyseur B (8 mg- 0.01 mmole) est introduit et l'agitation est maintenue jusqu'à dissolution complète de celui-ci. On introduit alors 2 ml de 1-pentène par le septum à l'aide d'une seringue. La polymérisation est poursuivie pendant 12 heures à température ambiante sous agitation. Pour neutraliser le catalyseur en fin de réaction, on injecte 10 ml de méthanol. Il n'y pas de précipitation de polymère. Après évaporation du solvant, on recueille des traces d'oligomères de basses masses non isolables. L'activité catalytique est très faible et estimée inférieure à 10 g polymère/mol de catalyseur/h.

Exemple 4:

Dans un tube de Schlenk (préalablement séché à 100 °C pendant 2 h) connecté à une ligne d'argon, muni d'un septum pour introduire les réactifs, et d'une agitation magnétique est introduit 20 ml de toluène distillé à l'aide d'une
5 seringue. Le toluène est dégazé puis saturé en argon. Le précurseur B (4 mg) est introduit et la solution est agitée à température ambiante jusqu'à dissolution complète de celui-ci. La solution catalytique est dégazée trois fois, puis on introduit une pression de 1 bar d'hydrogène.
10 L'hydrogénation est effectuée pendant 30 min à température ambiante. La solution passe de l'incolore au jaune vif. L'hydrogène est ensuite chassé par un flux d'argon (5min). Le milieu réactionnel est refroidi à 0°C. On introduit alors 2 g de 1-pentène par le septum à l'aide d'une
15 seringue. La polymérisation est poursuivie pendant 18 heures à 0°C. Pour neutraliser le catalyseur en fin de réaction, on injecte 10 ml de méthanol. Le polymère précipité est alors isolé par centrifugation, lavé par 10 ml de méthanol et séché pendant 3 heures sous vide. On
20 recueille 1.54 g de polymère soit une conversion de 77% et une activité de 21 g polymère/g de catalyseur/h, possédant les caractéristiques suivantes : $M_n=28600$. L'enchaînement du monomère est isotactique ($mm > 95\%$).

Exemple 5:

25 On procède comme dans l'exemple 4 en substituant le 1-pentène par 2 g de 1-hexène. La polymérisation est poursuivie pendant 12 heures à 0°C. On recueille 1.88 g de polymère soit une conversion de 94% et une activité de 39,2 g polymère/mol de catalyseur/h, possédant les
30 caractéristiques suivantes : $M_n=53000$. L'enchaînement du monomère est isotactique ($mm > 95\%$)

Exemple 6:

On procède comme dans l'exemple 5 en réalisant la polymérisation à 20 °C plutôt qu'à 0°C. On recueille 1.98
35 g de polymère soit une conversion de 99% et une activité de 41 g polymère/mol de catalyseur/h, possédant les

caractéristiques suivantes : $M_n=12900$. L'enchaînement du monomère est isotactique ($mm > 95\%$)

Exemple 7:

Dans un tube de Schlenk (préalablement séché à 100 °C pendant 2 h) connecté à une ligne d'argon, muni d'un septum pour introduire les réactifs, et d'une agitation magnétique est introduit 20 ml de toluène distillé à l'aide d'une seringue. Le toluène est dégazé puis saturé en argon. Le précurseur B (40 mg) est introduit et la solution est agitée à température ambiante jusqu'à dissolution complète de celui-ci. La solution catalytique est dégazée trois fois, puis on introduit une pression de 1 bar d'hydrogène. L'hydrogénation est effectuée pendant 30 min à température ambiante. La solution passe de l'incolore au jaune vif. L'hydrogène est ensuite chassé par un flux d'argon (5min). On introduit alors 2 ml de 1-pentène par le septum à l'aide d'une seringue. La polymérisation est poursuivie pendant 2 heures à 20°C. On introduit ensuite 2 ml de méthylmethacrylate par le septum. La solution change d'aspect pour devenir opaque. Le copolymérisation est ensuite poursuivie pendant 2 heures. Pour neutraliser le catalyseur en fin de réaction, on injecte 10 ml de méthanol. Le polymère précipité est alors isolé par centrifugation et séché pendant 3 heures sous vide. Le polymère présente alors un aspect blanc gluant (présence de polyoléfine caractérisé par une GPC bimodale possédant deux pics maximum de masse environ 3000 et 60000). Le mélange de polymères est ensuite lavé par 2 fois 10 ml d'hexane (agitation dans de l'hexane pendant 2 heures) ce qui permet d'éliminer l'homopolymère oléfinique puis par 10 ml de méthanol. On recueille 0.21 g de polymère soit une activité de 5.2 g polymère/g catalyseur, possédant les caractéristiques suivantes : taux de 1-pentène = 20 % en poids, taux de MMA = 80 % en poids, $M_n= 45400$. Le bloc poly(1-pentène) est isotactique ($mm > 95\%$)

Exemple 8:

On procède comme dans l'exemple 7, en substituant le précurseur B par 40 mg du précurseur C, en substituant le 1-pentène par 2 ml de 1-hexène, et le MMA par 2 ml de caprolactone. Le polymère possède les caractéristiques
5 suivantes : taux d' 1-hexène = 12 % en poids , taux de caprolactone = 88 % en poids, Mn= 32000. Le bloc poly(1-hexène) est isotactique (mm > 95%)

Exemple 9:

Dans un tube de Schlenk (préalablement séché à 100 °C pendant 2 h) connecté à une ligne d'argon, muni d'un septum pour introduire les réactifs, et d'une agitation magnétique est introduit le précurseur B (100 mg). On introduit 3 ml de 1-hexène par le septum à l'aide d'une seringue, le milieu est t dégazé trois fois et maintenu sous vide. Puis on
15 introduit une pression de 1 bar d'hydrogène. La polymérisation démarre immédiatement, caractérisée par une exothermie. Le milieu réactionnel devient très visqueux, la réaction est poursuivie pendant 3 minutes à 20°C. On introduit ensuite 2 ml de caprolactone par le septum. La
20 polymérisation est ensuite poursuivie pendant 1 heure. Pour neutraliser le catalyseur en fin de réaction, on injecte 10 ml de méthanol. Le polymère précipité est alors isolé par centrifugation, lavé au méthanol et séché pendant 3 heures sous vide. Le polymère se présente sous forme
25 d'une poudre sèche et non collante. On recueille 0.45 g de polymère soit une activité de 4.5 g polymère/g de catalyseur, possédant les caractéristiques suivantes : taux de 1-hexène = 4.5 % en poids, taux de caprolactone = 95.5 % en poids, Mn= 23100. Le bloc poly(1-hexène) est
30 isotactique (mm > 95%)

Exemple 10:

On procède comme dans l'exemple 9, en substituant le 1-hexène par 3 ml de 1-pentène, et la caprolactone par 3 ml de MMA. On recueille 0.56 g de polymère soit une activité
35 de 5.6 g polymère/g catalyseur, possédant les caractéristiques suivantes : taux de 1-pentène = 13.5 %

en poids, taux de caprolactone = 86.5 % en poids, Mn= 54700. Le bloc poly(1-pentène) est isotactique (mm > 95%).

Exemple 11:

On procède comme dans l'exemple 9, en substituant le catalyseur B par 100 mg du catalyseur C. On recueille 0.52 g de polymère soit une activité de 5.2 g polymère/g de catalyseur, possédant les caractéristiques suivantes : taux de 1-hexène = 50% en poids, taux de caprolactone = 50% en poids, Mn= 6800. Le bloc poly(1-hexène) est isotactique (mm > 95%)

Exemple 12:

On procède comme dans l'exemple 9, en substituant le catalyseur B par 100 mg du catalyseur C et la caprolactone par 2 ml de MMA. On recueille 0.25 g de polymère soit une activité de 2.5g polymère/g catalyseur, possédant les caractéristiques suivantes : taux de 1-hexène = 52% en poids, taux de MMA = 48% en poids, Mn= 12000. Le bloc poly(1-hexène) est isotactique (mm > 95%)

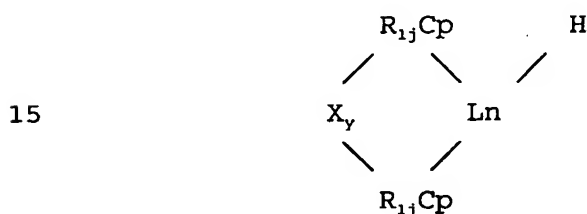
Exemple 13:

On procède comme dans l'exemple 10, en substituant le catalyseur B par 100 mg du catalyseur C. On recueille 0.41 g de polymère soit une activité de 4.1 g polymère/g catalyseur, possédant les caractéristiques suivantes : taux de 1-pentène = 91% en poids, taux de MMA = 9% en poids, Mn= 6200. Le bloc poly(1-pentène) est isotactique (mm > 95%).

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits mais est susceptible de nombreuses variations aisément accessibles à l'homme du métier.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de copolymères blocs comprenant les étapes de polymérisation d'un premier monomère
 5 constitué par une alpha-oléfine contenant de 3 à 20 atomes de carbone en un premier bloc stéréorégulier, à l'aide d'un catalyseur, puis polymérisation d'au moins un second monomère,
 ledit catalyseur étant sous la forme d'un complexe hydrure
 10 d'un métal trivalent du groupe des terres rares présentant la formule I:



dans laquelle:

- 20 Cp est un radical cyclopentadiényle;
 chaque R_1 , identique ou différent, est un substituant du groupe cyclopentadiényle et est un radical alkyl ou un radical hydrocarboné contenant du silicium, contenant de 1 à 6 atomes de carbone, non substitué;
 25 chaque j , identique ou différent, vaut 1, 2 ou 3;
 X est un radical divalent alkylène contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou $Si(R)_2$, où R est un radical alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone;
 y vaut 1 ou 2;
 30 Ln est Y ou Sm.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le premier bloc stéréorégulier est un bloc isotactique.

- 35 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel dans la formule I, $R_{1j}Cp$ est le groupe 2-Me₃Si, 4-Me₂tBuSiCp, ou le groupe 2-Me₃Si, 4-tBuCp.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, dans lequel le catalyseur est $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si}, 4\text{-Me}_2\text{tBuSiCp})_2\text{YH}$ ou $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me}_3\text{Si}, 4\text{-tBuCp})_2\text{SmH}$.

5

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le catalyseur est racémique.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel le catalyseur est généré in situ en présence d'au moins une partie du premier monomère.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le catalyseur est préparé par hydrogénation du précurseur alkyl.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel les blocs sont des homopolymères ou des copolymères statistiques.

20

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le copolymère blocs comprend un bloc du second monomère qui est un composé vinyl, vinylidène ou lactone.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le composé vinyl ou vinylidène est représenté par la formule $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}'\text{Z}$

dans laquelle R' est l'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone et Z est un radical électro-attracteur.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le composé vinyl ou vinylidène est un ester d'un acide carboxylique insaturé.

35

12. Procédé selon l'une des revendications 9 à 11, dans lequel la polyalphaoléfine est cristalline.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel le second monomère est polaire.
- 5 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, pour la préparation d'un copolymère polyalphaoléfine/PMMA ou polyalphaoléfine/polylactone.
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel le copolymère blocs comprend un bloc du second monomère qui est une alphaoléfine.
- 15 16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel la première polyalphaoléfine est cristalline et la seconde polyalphaoléfine est cristalline.
17. Procédé selon la revendication 16, pour la préparation d'un copolymère PP/PE.
- 20 18. Procédé selon la revendication 14, dans lequel la première polyalphaoléfine est cristalline et la seconde polyalphaoléfine est amorphe.
- 25 19. Procédé selon la revendication 18, pour la préparation d'un copolymère PP/EP.
20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19, dans lequel le copolymère blocs comprend un premier bloc iPP.
- 30 21. Copolymère comprenant un premier bloc d'une polyoléfine cristalline dérivée d'une alphaoléfine contenant de 3 à 20 atomes de carbone et un second bloc d'une polyoléfine amorphe, à l'exclusion de copolymère PP/EP présentant une masse moléculaire M_n inférieure ou égale à 16000 et un indice de polydispersité compris entre 3 et 3,3.
- 35

22. Copolymère selon la revendication 21, qui est un copolymère PP/EP.

23. Copolymère comprenant un premier bloc d'une polyoléfine cristalline dérivée d'une alphaoléfine contenant de 3 à 20 atomes de carbone et un second bloc d'une polyoléfine cristalline.

24. Copolymère selon l'une des revendications 21 à 23, dans lequel le premier bloc est isotactique.

25. Copolymère comprenant un premier bloc d'une polyoléfine amorphe dérivée d'une alphaoléfine contenant de 3 à 20 atomes de carbone et un second bloc d'une polyoléfine amorphe.

26. Copolymère selon l'une des revendications 21 à 25, dans lequel les blocs sont des homopolymères ou des copolymères statistiques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F4/52 C08F10/00 C08F297/06 C08F297/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 218 064 A (YASUDA HAJIME ET AL) 8 June 1993 (1993-06-08) claims 1,2 examples 13-16 column 3, line 17-41 column 5, line 35-37	1,5,9-14
X	EP 0 462 588 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 27 December 1991 (1991-12-27) claims 1,3,5 example 1	1,9-11, 13,14
Y	page 5, line 25 -page 6, line 57 page 7, line 20-22 -/-	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2000

Date of mailing of the international search report

28/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Rose, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00614

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 066 739 A (PETTIJOHN TED M ET AL) 19 November 1991 (1991-11-19) claims 1,2,7,8 , sentences 33-40; example 1 column 2, line 5-10	6,7
Y	YASUDA H ET AL: "Polymerization of Olefins by Rare Earth Metal Complex with Bulky Substituents", TETRAHEDRON,NL,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, VOL. 51, NR. 15, PAGE(S) 4563-4570 XP004105021 ISSN: 0040-4020 cited in the application page 4567	1-7
X	US 4 454 306 A (FUJII MASAKI ET AL) 12 June 1984 (1984-06-12) claim 1 column 3, line 13-16 example A1	21,22
X	WO 99 11684 A (CHISSO CORP ;FUKAZAWA TOORU (JP); KAWAZOE SHUNJI (JP); SHIMOMURA Y) 11 March 1999 (1999-03-11) & EP 0 942 020 A (CHISSO CORP) 15 September 1999 (1999-09-15)	21
A	US 4 576 994 A (DORRER BERNHARD ET AL) 18 March 1986 (1986-03-18) claim 1 column 1, line 37-60 column 6, line 32-37	21,22
A	US 5 700 896 A (ANTBERG MARTIN ET AL) 23 December 1997 (1997-12-23) column 2, line 65 -column 3, line 19 claims 1,6 example 5	21,24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00614

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5218064 A	08-06-1993	JP 2850152 B	27-01-1999
		JP 3255116 A	14-11-1991
		JP 2882674 B	12-04-1999
		JP 3263412 A	22-11-1991
		CA 2035650 A,C	15-08-1991
		DE 69110490 D	27-07-1995
		DE 69110490 T	21-03-1996
		EP 0442476 A	21-08-1991
		KR 155998 B	01-12-1998
		US 5132369 A	21-07-1992
EP 0462588 A	27-12-1991	JP 2969152 B	02-11-1999
		JP 4053813 A	21-02-1992
US 5066739 A	19-11-1991	NONE	
US 4454306 A	12-06-1984	JP 1679201 C	13-07-1992
		JP 3043291 B	02-07-1991
		JP 58162619 A	27-09-1983
		JP 58187412 A	01-11-1983
		JP 58032616 A	25-02-1983
		JP 58103548 A	20-06-1983
		DE 3230516 A	24-03-1983
WO 9911684 A	11-03-1999	AU 8886898 A	22-03-1999
		EP 0942020 A	15-09-1999
US 4576994 A	18-03-1986	DE 3331877 A	21-03-1985
		AU 568568 B	07-01-1988
		AU 3263884 A	07-03-1985
		BR 8404369 A	30-07-1985
		EP 0135834 A	03-04-1985
		ES 535560 D	16-05-1985
		ES 8504854 A	16-07-1985
		ZA 8406824 A	29-05-1985
US 5700896 A	23-12-1997	DE 3826074 A	01-02-1990
		AU 612507 B	11-07-1991
		AU 3905489 A	01-02-1990
		CA 1338334 A	14-05-1996
		DE 58904700 D	22-07-1993
		EP 0355447 A	28-02-1990
		ES 2058413 T	01-11-1994
		JP 2075610 A	15-03-1990
		US 6048950 A	11-04-2000
		ZA 8905768 A	25-04-1990

PCT/FR 00/00614

CIB 7 C08F4/52 C08F10/00 C08F297/06 C08F297/08

CIB 7 C08F

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 218 064 A (YASUDA HAJIME ET AL) 8 juin 1993 (1993-06-08) revendications 1,2 exemples 13-16 colonne 3, ligne 17-41 colonne 5, ligne 35-37	1,5,9-14
X	EP 0 462 588 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 27 décembre 1991 (1991-12-27) revendications 1,3,5 exemple 1	1,9-11, 13,14
Y	page 5, ligne 25 -page 6, ligne 57 page 7, ligne 20-22	1-7
	— -/-	

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

*&" document qui fait partie de la même famille de brevets

28/06/2000

Rose, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem » Internationale No

PCT/FR 00/00614

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 066 739 A (PETTIJOHN TED M ET AL) 19 novembre 1991 (1991-11-19) revendications 1,2,7,8 , phrases 33-40; exemple 1 colonne 2, ligne 5-10	6,7
Y	YASUDA H ET AL: "Polymerization of Olefins by Rare Earth Metal Complex with Bulky Substituents", TETRAHEDRON, NL, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, VOL. 51, NR. 15, PAGE(S) 4563-4570 XP004105021 ISSN: 0040-4020 cité dans la demande page 4567	1-7
X	US 4 454 306 A (FUJII MASAKI ET AL) 12 juin 1984 (1984-06-12) revendication 1 colonne 3, ligne 13-16 exemple A1	21,22
X	WO 99 11684 A (CHISSO CORP ; FUKAZAWA TOORU (JP); KAWAZOE SHUNJI (JP); SHIMOMURA Y) 11 mars 1999 (1999-03-11) & EP 0 942 020 A (CHISSO CORP) 15 septembre 1999 (1999-09-15)	21
A	US 4 576 994 A (DORRER BERNHARD ET AL) 18 mars 1986 (1986-03-18) revendication 1 colonne 1, ligne 37-60 colonne 6, ligne 32-37	21,22
A	US 5 700 896 A (ANTBERG MARTIN ET AL) 23 décembre 1997 (1997-12-23) colonne 2, ligne 65 -colonne 3, ligne 19 revendications 1,6 exemple 5	21,24

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/00614

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5218064 A	08-06-1993	JP 2850152 B	27-01-1999
		JP 3255116 A	14-11-1991
		JP 2882674 B	12-04-1999
		JP 3263412 A	22-11-1991
		CA 2035650 A,C	15-08-1991
		DE 69110490 D	27-07-1995
		DE 69110490 T	21-03-1996
		EP 0442476 A	21-08-1991
		KR 155998 B	01-12-1998
		US 5132369 A	21-07-1992
EP 0462588 A	27-12-1991	JP 2969152 B	02-11-1999
		JP 4053813 A	21-02-1992
US 5066739 A	19-11-1991	AUCUN	
US 4454306 A	12-06-1984	JP 1679201 C	13-07-1992
		JP 3043291 B	02-07-1991
		JP 58162619 A	27-09-1983
		JP 58187412 A	01-11-1983
		JP 58032616 A	25-02-1983
		JP 58103548 A	20-06-1983
		DE 3230516 A	24-03-1983
WO 9911684 A	11-03-1999	AU 8886898 A	22-03-1999
		EP 0942020 A	15-09-1999
US 4576994 A	18-03-1986	DE 3331877 A	21-03-1985
		AU 568568 B	07-01-1988
		AU 3263884 A	07-03-1985
		BR 8404369 A	30-07-1985
		EP 0135834 A	03-04-1985
		ES 535560 D	16-05-1985
		ES 8504854 A	16-07-1985
		ZA 8406824 A	29-05-1985
US 5700896 A	23-12-1997	DE 3826074 A	01-02-1990
		AU 612507 B	11-07-1991
		AU 3905489 A	01-02-1990
		CA 1338334 A	14-05-1996
		DE 58904700 D	22-07-1993
		EP 0355447 A	28-02-1990
		ES 2058413 T	01-11-1994
		JP 2075610 A	15-03-1990
		US 6048950 A	11-04-2000
		ZA 8905768 A	25-04-1990